

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-242967

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl. H01M 10/54
B03C 1/00
B03C 1/23
B09B 5/00
C22B 7/00

(21)Application number : 10-184050

(71)Applicant : NIPPON MINING & METALS CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1998

(72)Inventor : SONODA NIHACHI
TAKAZAWA YOICHI
KAWAI SHIRO

(30)Priority

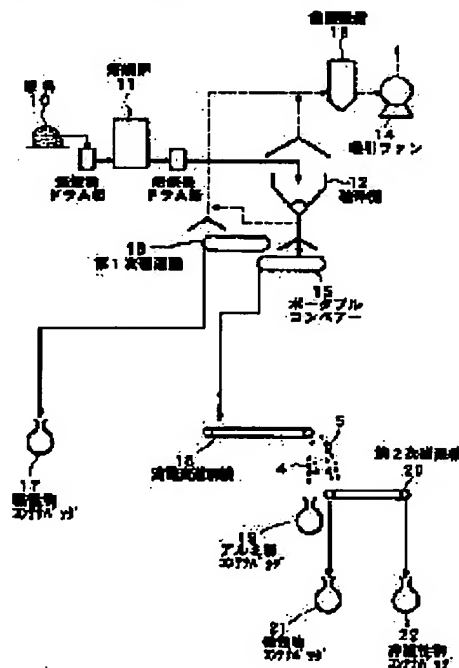
Priority number : 09356952 Priority date : 25.12.1997 Priority country : JP

(54) METHOD OF RECOVERING VALUABLE MATERIAL FROM USED LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate crushing, thereby perform crushing only once and recover valuable materials by crushing a roasted object of a lithium battery contained in an aluminum case that is already used and thereafter, generating an eddy current in non-magnetic substances separated from magnetic substances by means of magnetic separation so as to make them to be repelled from a magnet applying a magnetic field, and separating each crushed powder containing aluminum or copper mainly.

SOLUTION: An original material 10 is roasted in a roasting furnace 11 at a temperature preferably in the range of 500-550° C, lithium metal acid and metal oxide are reduced by CO gas produced along with the resolution of organic matter, and copper foil and an aluminum case remain in a metal state. After the fracturing of which burden is lightened by virtue of the roasting, magnetic substances separated by a primary magnetic separator 16 include cobalt 35% or more. Non-magnetic substances are separated by means of a repelling action between the eddy current generated in proportion to conductivity by applying a high frequency magnetic field by an eddy magnetic separator 18 and the magnetic field of a permanent magnet. Crushed copper substance 4 repelled less than a crushed aluminum substance 5 due to its conductivity and specific weight is separated by a secondary magnetic separator 20.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3079287

[Date of registration]

23.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The used lithium cell built in the case made from aluminum is roasted with this case made from aluminum. By crushing and carrying out magnetic separation of the obtained roast object, classifying in a magnetic matter and a nonmagnetic object, impressing the field from a magnet to the nonmagnetic object made to generate an eddy current further, and making this nonmagnetic object repel from this magnet The valuables recovery approach from the used lithium cell characterized by classifying into the crushing powder which turns into crushing powder which mainly consists of aluminum mainly from copper.

[Claim 2] The valuables recovery approach from the used lithium cell according to claim 1 characterized by classifying in the magnetic matter which mainly consists of cobalt by carrying out magnetic separation of said becoming crushing powder which mainly consists of copper further, and the nonmagnetic object which mainly consists of copper.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the valuables recovery approach from a used lithium cell. Since it has the features, such as small, a light weight, and energy-density size per volume, the lithium cell is used as a power source of a cellular phone, PHS, a video camera, a notebook computer, etc.

[0002] The main component part of a lithium cell is a separator which consists of the case made from aluminum, the negative-electrode plate which consists of copper foil, a positive-electrode plate which applied metal acid lithiums (metal = Mo, Co, nickel, Sn, etc.) to aluminum foil, polyethylene, etc. Since Mo, Co, nickel, etc. which are contained in the metal acid lithium are a valuable metal, some recovery approaches are proposed.

[0003]

[Description of the Prior Art] According to JP,6-322452,A, roasting over a non-oxidizing atmosphere the debris except magnetic matters, such as metal nickel classified by carrying out magnetic separation of the debris of a used lithium secondary battery, or carrying out reducing roasting by the reducing atmosphere, and carrying out magnetic separation of the obtained roast object is proposed. The roast in the inside of the non-oxidizing atmosphere in the above-mentioned approach is a process for returning a metallic oxide by the carbonaceous material contained as carbon of a separator and negative-electrode material etc., and the last magnetic separation is a process for separating nickel and cobalt from copper etc.

[0004] According to JP,6-346160,A, removing a binder, a solvent, etc., crushing a roast object, carrying out a screen exception, and using a minus sieve as the raw material of refinement is proposed by roasting a used lithium secondary battery.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In above-shown JP,6-322452,A, although the used lithium secondary battery is crushed directly, this crushing is difficult compared with crushing of a roast object. Furthermore, since direct magnetic separation of the debris is carried out to roast **** in order to mitigate the burden of roast, the magnetic separation which separates a nonmagnetic object and a magnetic matter is before and after roast, and is performed twice. Next, by the approach of JP,6-346160,A, since recovery of nickel and cobalt is left to a refinement process, it has the room of an improvement in the field of heat energy. Moreover, since both the aluminum of a case and the copper of a negative electrode are collected as a nonmagnetic object with a conventional method, it is difficult copper to use a recovery object as a raw material of non-iron refinement.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention makes grinding easy and can fully classify it in a magnetic matter and a nonmagnetic object by 1 time of magnetic separation. And it aims at collecting valuable metals from a used lithium cell by the approach that aluminum and copper can also fully be classified. The used lithium cell built in the case made from aluminum is roasted with this case made from aluminum. By crushing and carrying out magnetic separation of the obtained roast object, classifying in a magnetic matter and a nonmagnetic object, and making this magnetic matter repel from this magnet by impressing the field from a magnet to the magnetic matter made to generate an eddy current further The valuables recovery approach from the used lithium cell characterized by classifying into the crushing powder which turns into crushing powder which mainly consists of aluminum mainly from copper is offered. Hereafter, the approach of this invention is explained in detail.

[0007] The weight of 15 lithium cells is about 300g, in it, about 50g is contained for Co and about 30-40g and about 90-100g of aluminum are contained for Cu. First, by roasting a used lithium cell with the case

made from aluminum in the approach of this invention, while decomposing and burning and volatilizing the organic substance, such as polypropylene and an n-methyl-2-pyrrolidone, CO used as reducing gas is generated. Since it becomes inadequate if too low the metal acid lithium by CO gas which occurs by disassembly of the organic substance returning roast temperature, and the burden of crushing becomes large, a roast object will carry out melting coagulation and the crushing will become difficult on the other hand if too high, 550 degrees C or less are desirable, and is 500-550 degrees C more preferably.

[0008] The heating furnace for roast can be performed by fixed furnaces, such as an electric furnace and an oil furnace, although limitation is not carried out. In this case, the bottom direct fire heating stationing furnace of a stoker can be used. A used lithium cell accumulates a part for one batch on a stoker, and from the upper part of a furnace, the gas duct of a combustion gas is prepared, and it performs roast, discharging combustion gas suitably. When it roasts without crushing a used lithium cell, combustion of the organic substance described above inside the cell, generating of CO gas, etc. take place, and reduction of an oxide progresses in the space within the case of a cell. As for ferrous oxide, nickel oxide, cobalt oxide, etc., most is returned by this roast, and, on the other hand, copper foil, an aluminum case, etc. are maintaining the metal gestalt by it. As for the roast object obtained, about 70 - 90% of the weight of a metal powder, a lump, a network, a foil, a plate, or these are maintaining a part of joint structure in a cell to the used lithium cell. Some non-burned carbon, the organic substance, etc. are contained other than a metal.

[0009] Next, a roast object is crushed. It is the actuation make it easy for this crushing to have the above-mentioned various gestalten, and to arrange a roast object with a various dimension with a moderate dimension, to make detailed what is maintaining the structure of a cell to a powder gestalt, and to divide into a magnetic matter and a nonmagnetic object by the following first magnetic separation. As a crusher, although not limited, a 1 shaft crusher etc. can be used preferably. Moreover, crushing is JIS. Z It is desirable to carry out so that it may become five or less meshes by the standard sieve of 8801. The cobalt of the gestalt in a grinding object is mainly powder, and aluminum and copper mainly have the shape of a plate, a foil, and a flake. Therefore, if magnetic separation is performed at the following processes, judgment can be attained by 1 time of magnetic separation in principle. In crushing by this invention method after roast, in order to crush the cell whose weight does not crush the cell itself directly, but is once crushed to some extent by roast, and is decreasing, the burden of crushing is mitigated. Moreover, since almost all rates are metals, and carbon with difficult crushing and the organic substance of a roast object are almost lost and components are physically disassembled by thermal expansion, the burden of crushing is mitigated even in this field.

[0010] Magnetic separation is performed at the following process. This is a process for classifying the roast object of iron, such as a roast object of metal lithium acid chloride which is a magnetic matter, and a case, from a nonmagnetic object. The magnetic matter preferably classified by performing magnetic separation with the magnetic field strength beyond 1100G contains Co, and contains 1 - 3% for aluminum 43 to 50%. A nonmagnetic object mainly consists of aluminum, the copper of an amount is contained a little, and cobalt is also accompanied although it is still more nearly little.

[0011] By the way, the eddy current generated in the nonferrous metal to which the high-frequency field was impressed is proportional to metaled conductivity. On the other hand, if the permanent magnet is arranged near the nonferrous metals apart from the high-frequency field generation source, stripping of the powder will be carried out by rebounding operation with the field from the permanent magnet of an eddy current. This rebounding distance becomes so large that specific gravity is so small that metaled conductivity is large. The former of the former is [conductivity / about 1.54 times and specific gravity] larger than the about 3.2 time latter, when copper is compared with aluminum. Rebounding distance becomes [aluminum] large from copper putting these together. As for a permanent magnet and 4, in drawing 1 which shows this process typically, the coil which 1 generates nonferrous metal powder and 2 makes generate an eddy current, and 3 are [the copper crushing powder (namely separation object little rebounding distance to be) of a natural fall condition and 5] the aluminum crushing powder (namely, separation object for rebounding distance being large) of a natural fall condition similarly. In addition, stripping of the cobalt powder which is a ferromagnetic is carried out together with the copper crushing powder 4. In the above-mentioned approach, 100-200Hz and reinforcement have a desirable frequency, and, as for an alternating current field, 1000-3000G can use a Sm-Co system magnet preferably as a permanent magnet. The aluminum crushing powder 5 which is a separation object with a large rebounding distance contains 80 - 90% of aluminum, and on the other hand, the copper crushing powder 4 whose rebounding distance is a small separation object contains 30 - 40% of Cu, the remainder is mainly Cu and it also contains [the remainder is mainly Co and] little aluminum and Sn. Therefore, the aluminum crushing

powder 5 is used for an aluminum raw material, and the copper crushing powder 4 is used as a copper raw material, when there are few amounts of Co(es).

[0012] When there are many amounts of Co(es) of the copper crushing powder 4 which is a separation object with the above-mentioned small repulsion distance as 10% or more, cobalt powder can be classified and collected by carrying out magnetic separation of the copper crushing powder. Even if it replaces the explanation about Co of a more than with nickel, it is the completely same thing. That is, since nickel is a magnetic matter, it is recoverable by the same approach as Co.

[0013] Hereafter, with reference to the flow chart for carrying out this invention, it explains more concretely. A used lithium cell is used as a raw material 10, and is inserted in the roasting furnaces 11, such as an electric furnace or an oil furnace, 400kg, for example. If the valuable metal inclusion by which roast was carried out amounts to several t, crushing to the dimension which is suitable for magnetic separation by the crusher 12 will be performed. A magnetic matter is held in the magnetic matter container back 17 through the portable conveyor 15 with the first magnetic separator 16 with which a spall uses a conveyor and an electromagnet as an element. A nonmagnetic object is transported to the eddy current sorting machine 18, and judgment by the field from an eddy current and a magnet is performed. The classified aluminum crushing powder 5 is held in the aluminum powder container back 19. By carrying out judgment processing with the second magnetic separator 20, the copper crushing powder 4 holds a judgment object in the magnetic matter container back 21 and the nonmagnetic object container back 22, respectively. In addition, 13 is a dust collection facility and 14 is a suction fan.

[0014]

[Function] As mentioned above, the process sequence in this invention has the following descriptions. (b) By performing roast before crushing required for magnetic separation, reduction by generating gas and disassembly of the cell components by thermal expansion are brought about. Thus, roast is used in favor of crushing and subsequent processes. Moreover, mixing of magnetic metals, such as Co to the inside of copper crushing powder, is lessened by performing magnetic separation before sorting with a (b) eddy current and a magnet. Hereafter, this invention is explained in more detail by the valuable metal collecting method performed by the laboratory scale.

[0015]

[Example] The metal presentation of a used lithium cell used as the raw material was as follows.

[0016]

[Table 1]

	C u	C o	F e	S n	A l
品位%	10.6	15.9	0.8	0.6	29.2
重量g	34.1	51.1	2.7	2.1	93.7
分配%	100	100	100	100	100

[0017] Although it became a 54g weight decrease when 323g of raw materials was roasted over 550 degrees C with the small kiln during 30 minutes, the metal presentation did not change. Next, magnetic separation (magnetic field 1100G) was performed, and 92g of magnetic matters and 175g of nonmagnetic objects were obtained. Each presentation is as in Table 2 and 3. The loss by magnetic separation was 0.6g.

[0018]

[Table 2]

磁性物

	C u	C o	F e	S n	A l
品位%	0.4	46.3	2.0	1.9	1.1
重量g	0.36	42.6	1.8	1.7	1.0
分配%	1.1	83.3	67.9	83.3	1.1

[0019]

[Table 3]

非磁性物

	C u	C o	F e	S n	A l
品位%	19.3	4.9	0.5	0.2	53.0
重量g	33.7	8.6	0.87	0.35	92.6
分配%	98.9	16.7	32.1	16.7	98.9

[0020] then, the electromagnetism which generates an alternating current magnetic field (120Hz, 2000G) for a nonmagnetic object -- it separated into aluminum crushing powder (93g) and copper crushing powder (82g) using the coil and the rare earth permanent magnet. Each presentation is shown in Tables 4 and 5.

[0021]

[Table 4]

アルミニウム破碎粉

	C u	C o	F e	S n	A l
品位%	0.3	1.5	0.2	0.2	83.5
重量g	0.3	1.4	0.22	0.2	89.8
分配%	0.9	2.7	8.1	9.5	95.8

[0022]

[Table 5]

銅破碎粉

	C u	C o	F e	S n	A l
品位%	40.7	8.8	0.8	0.2	3.4
重量g	33.4	7.2	0.65	0.15	2.8
分配%	97.9	14.1	24.1	7.1	3.0

[0023] Moreover, magnetic separation of the copper crushing powder was carried out similarly, and the nonmagnetic object (62g) shown in the magnetic matter (20g) shown in Table 6 and Table 7 was obtained.

[0024]

[Table 6]

磁性物

	C u	C o	F e	S n	A l
品位%	6.0	33.0	2.7	0.3	12.0
重量g	1.2	6.6	0.53	0.05	2.4
分配%	3.5	12.9	19.6	2.4	2.6

[0025]

[Table 7]

非磁性物

	C u	C o	F e	S n	A l
品位%	51.9	1.0	0.2	0.2	11.5
重量g	32.2	0.6	0.12	0.1	7.1
分配%	94.4	1.1	4.4	4.8	7.6

[0026] As explained above, according to this invention, cobalt can carry out the second magnetic separation of the copper crushing powder which was collected as a magnetic matter of the first magnetic separation, and was classified by eddy current judgment by the case, and can collect it as a magnetic matter. Copper will be collected as a separation object with little rebounding, if eddy current judgment of the nonmagnetic object of the first magnetic separation is carried out further, and on the other hand, if aluminum carries out eddy current judgment of the nonmagnetic object of the first magnetic separation further, it will be collected as a separation object repelled greatly.

[0027]

[Effect of the Invention] (1) Valuables are recoverable by one crushing of a used lithium cell.

(2) Since a used lithium cell is not crushed from the original form but what was already powdered by roast is crushed, the burden of crushing is mitigated.

(3) Since purity is 35% or more, the amount of [which were collected] cobalt is usable as a cobalt raw material. In addition, although a small amount of aluminum is going together, it is simply removed by oxidation.

(4) Separation of copper and aluminum is possible, and copper content serves as a raw material of copper refinement, such as a converter and an autogenous welding furnace, and the amount of aluminum becomes the raw material dissolved with an electrolytic furnace etc.

(5) When it collects above, there are few running costs in the case of operation of this invention approach. Moreover, a recovery ingredient is also very worthy and fits the sale to an ingredient manufacturer, an iron and steel maker, and non-iron refinement business.

[Translation done.]

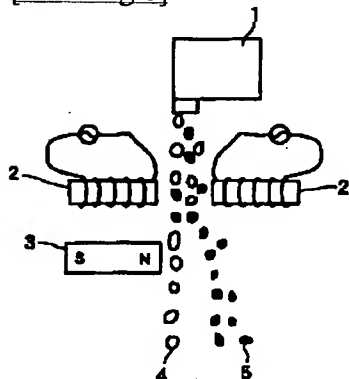
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

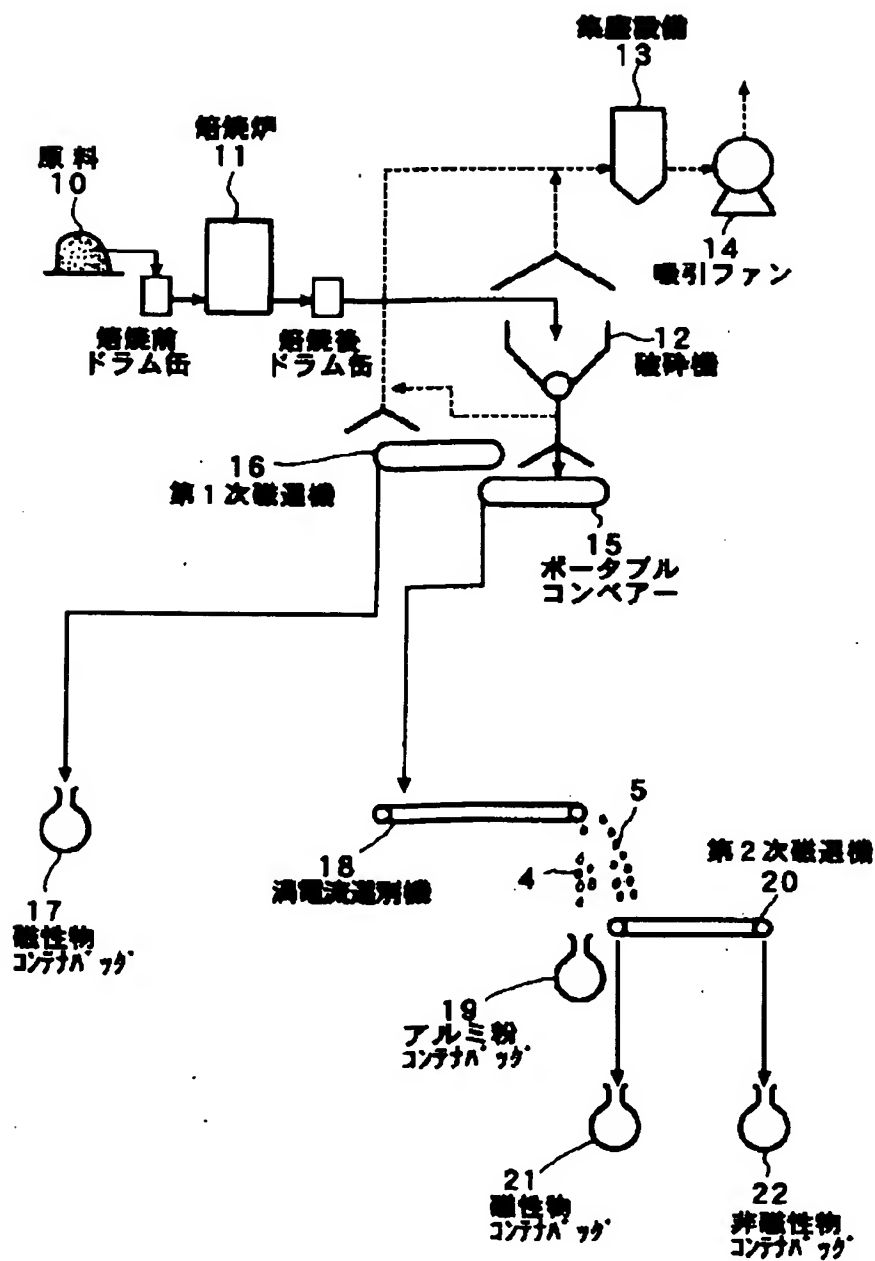
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law
 [Section partition] The 1st partition of the 7th section
 [Publication date] March 23, Heisei 13 (2001. 3.23)

[Publication No.] JP, 11-242967, A
 [Date of Publication] September 7, Heisei 11 (1999. 9.7)
 [Annual volume number] Open patent official report 11-2430
 [Application number] Japanese Patent Application No. 10-184050
 [The 7th edition of International Patent Classification]

H01M 10/54
 B03C 1/00
 1/23
 B09B 5/00 ZAB
 C22B 7/00

[FI]

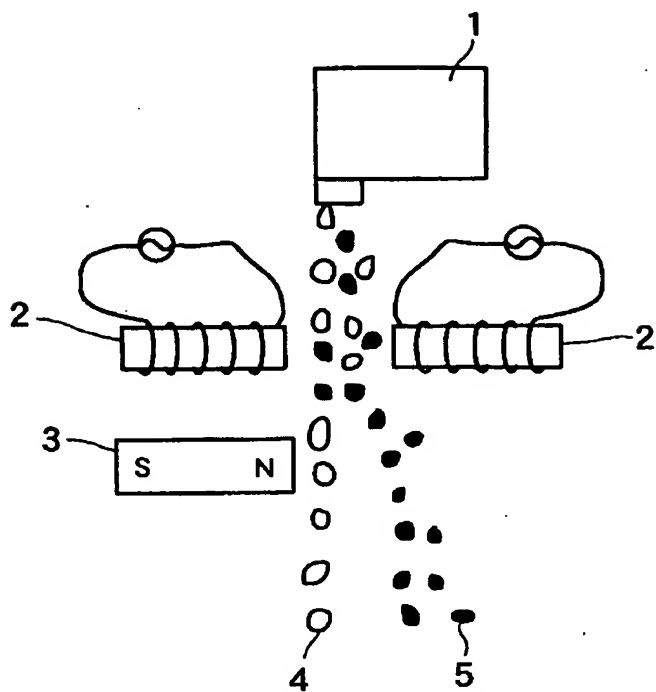
H01M 10/54
 B03C 1/00 B
 C22B 7/00 C
 B03C 1/24 A
 B09B 5/00 ZAB A

[Procedure revision]
 [Filing Date] November 9, Heisei 11 (1999. 11.9)
 [Procedure amendment 1]
 [Document to be Amended] Specification
 [Item(s) to be Amended] 0006
 [Method of Amendment] Modification
 [Proposed Amendment]
 [0006]

[Means for Solving the Problem] This invention makes grinding easy and can fully classify it in a magnetic matter and a nonmagnetic object by 1 time of magnetic separation. And it aims at collecting valuable metals from a used lithium cell by the approach that aluminum and copper can also fully be classified. The used lithium cell built in the case made from aluminum is roasted with this case made from aluminum. By grinding and carrying out magnetic separation of the obtained roast object, classifying in a magnetic matter and a nonmagnetic object, and making a nonmagnetic object repel from this magnet by impressing the field from a magnet to the nonmagnetic object made to generate an eddy current further The valuables recovery approach from the used lithium cell characterized by classifying into the crushing powder which turns into crushing powder which mainly consists of aluminum mainly from copper is offered. Hereafter, the approach of this invention is explained in detail.

[Procedure amendment 2]
 [Document to be Amended] DRAWINGS
 [Item(s) to be Amended] drawing 2
 [Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]
[Drawing 2]



[Translation done.]

(11)特許出願公開番号

特開平11-242967

(43)公開日 平成11年(1999)9月7日

(51)IntCl. ⁶		識別記号	F I		
H 0 1 M	10/54		H 0 1 M	10/54	
B 0 3 C	1/00		B 0 3 C	1/00	B
	1/23		C 2 2 B	7/00	C
B 0 9 B	5/00	Z A B	B 0 3 C	1/24	A
C 2 2 B	7/00		B 0 9 B	5/00	Z A B A
			審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)		

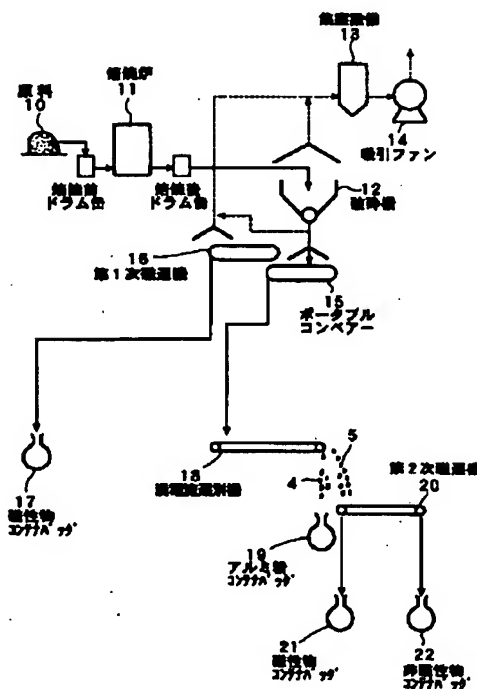
(21)出願番号	特願平10-184050	(71)出願人	397027134 日鉱金属株式会社 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
(22)出願日	平成10年(1998)6月30日	(72)発明者	園田 二八 北海道苫小牧市字勇払152番地 苫小牧ケ ミカル株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平9-356952	(72)発明者	高沢 洋一 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号 日鉱金 属株式会社内
(32)優先日	平9(1997)12月25日	(72)発明者	河合 志郎 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号 日鉱金 属株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 村井 卓雄

(54)【発明の名称】 使用済みリチウム電池からの有価物回収方法

(57) 【要約】

【課題】 使用済みリチウム電池からCo、Cu、Alなどを焙焼、磁選により回収するプロセスを、破碎及び磁選負担軽減の面から、合理的に構成する。

【解決手段】 使用済みリチウム電池を焙焼（１１）し、得られた焙焼物を破碎（１２）し、磁選して磁性物と非磁性物に分別し、非磁性物を渦電流により銅粉末（４）とアルミニウム粉末（５）に分別する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウム製ケースに内蔵された使用済みリチウム電池を該アルミニウム製ケースとともに焙焼し、得られた焙焼物を破碎し、磁選して磁性物と非磁性物に分別し、さらに渦電流を発生させた非磁性物に磁石からの磁界を印加して、該非磁性物を該磁石から反撥させることにより、主としてアルミニウムからなる破碎粉と主として銅からなる破碎粉とに分別することを特徴とする使用済みリチウム電池からの有価物回収方法。

【請求項 2】 前記主として銅からなるなる破碎粉をさらに磁選することにより主としてコバルトからなる磁性物と、主として銅からなる非磁性物とに分別することを特徴とする請求項 1 記載の使用済みリチウム電池からの有価物回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は使用済みリチウム電池からの有価物回収方法に関するものである。リチウム電池は、小型、軽量、体積当りのエネルギー密度大などの特長を有しているために、携帯電話、PHS、ビデオカメラ、ノートパソコンなどの電源として使用されている。

【0002】 リチウム電池の主たる構成部品は、アルミニウム製ケース、銅箔からなる負極極板、アルミ箔に金属酸リチウム（金属＝Mo、Co、Ni、Snなど）を塗布した正極板、ポリエチレン等からなるセパレータなどである。金属酸リチウムに含まれているMo、Co、Niなどは有価金属であるために、幾つかの回収方法が提案されている。

【0003】

【従来の技術】 特開平 6-322452 号公報によると、使用済みリチウム二次電池の破碎物を磁選して分別された金属ニッケルなどの磁性物を除いた破碎物を非酸化性雰囲気中で焙焼もしくは還元性雰囲気中で還元焙焼し、得られた焙焼物を磁選することが提案されている。上記方法における非酸化性雰囲気中での焙焼はセパレータ、負極材の炭素などとして含まれている炭素質物質により金属酸化物を還元するための工程であり、また、最後の磁選はニッケル、コバルトを銅などより分離するための工程である。

【0004】 特開平 6-346160 号公報によると、使用済みリチウム二次電池を焙焼することによって結着剤、溶剤などを除去し、焙焼物を破碎し、篩別して篩下を製錬の原料とすることが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前掲特開平 6-322452 号公報では、使用済みリチウム二次電池を直接破碎しているが、この破碎は焙焼物の破碎と比べて困難である。さらに、焙焼の負担を軽減するために焙焼せずに破碎物を直接磁選しているため、非磁性物と磁性物を分

離する磁選が焙焼前後で 2 回行われている。次に、特開平 6-346160 号公報の方法ではニッケル、コバルトの回収は製錬工程に委ねられるために、熱エネルギーの面で改善の余地がある。又、ケースのアルミニウムと負極の銅は、従来法では、共に非磁性物として回収されるために、回収物を非鉄製錬の原料として利用することは困難である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、粉碎を容易にしかつ 1 回の磁選で磁性物と非磁性物とに十分に分別でき、かつアルミニウムと銅も十分に分別できるような方法で使用済みリチウム電池から有価金属を回収することを目的としており、アルミニウム製ケースに内蔵された使用済みリチウム電池を該アルミニウム製ケースとともに焙焼し、得られた焙焼物を破碎し、磁選して磁性物と非磁性物に分別し、さらに渦電流を発生させた磁性物に磁石からの磁界を印加することにより該磁性物を該磁石から反撥させることにより、主としてアルミニウムからなる破碎粉と主として銅からなる破碎粉とに分別することを特徴とする使用済みリチウム電池からの有価物回収方法を提供するものである。以下、本発明の方法を詳しく説明する。

【0007】 リチウム電池 15 個の重量は約 300 g であり、その中には Co が約 50 g、Cu が約 30～40 g、Al が約 90～100 g 含まれる。まず、本発明の方法においては使用済みリチウム電池をアルミニウム製ケースとともに焙焼することによって、ポリプロピレン、n-メチル-2-ピロリドンなどの有機物を分解、燃焼、揮発させるとともに還元ガスとなる CO を発生させる。焙焼温度は低過ぎると、有機物の分解により発生する CO ガスによる金属酸リチウムの還元が不十分となり、かつ破碎の負担が大きくなり、一方高過ぎると焙焼物が熔融凝固してその破碎が困難になるので、550℃以下が好ましく、より好ましくは 500～550℃である。

【0008】 焙焼のための加熱炉は限定はされないが、電気炉、重油炉などの定置炉で行うことができる。この場合ストーカ下直火加熱定置炉を使用することができる。使用済みリチウム電池は 1 バッチ分をストーカ上に積上げ、炉の上部からは燃焼排ガスの煙道を設けて、燃焼ガスを適宜排出しながら焙焼を行う。使用済みリチウム電池を破碎せずに焙焼した場合は、電池内部で上記した有機物の燃焼、CO ガスの発生などが起こり、電池のケース内の空間で酸化物の還元が進む。この焙焼により酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルトなどはほとんどが還元され、一方銅箔、アルミニウムケースなどは金属形態を保っている。得られる焙焼物は使用済みリチウム電池に対して約 70～90 重量%の金属粉、塊、ネット、箔、板あるいはこれらが電池内の結合構造を一部維持しているものとなる。金属の他に若干の未燃焼炭素、有機

物なども含まれる。

【0009】次に、焙焼物の破碎を行う。この破碎は上記した種々の形態を有し、また寸法がまちまちな焙焼物を適度の寸法に揃え、電池の構造を維持しているものは粉末形態まで微細化し、次の第1次磁選で磁性物と非磁性物とに分離し易くする操作である。破碎機としては、限定されるものではないが、一軸破碎機などを好ましく使用することができる。また破碎は J I S Z 8801 の標準篩で5メッシュ以下となるように行うことが好ましい。粉碎物中の形態は、コバルトは主として粉状であり、アルミニウム、銅は主として板、箔、フレーク状である。したがって以下の工程で磁選を行うと原則として1回の磁選で分別を達成することができる。本発明法による焙焼後破碎では、電池自体を直接破碎するのではなく焙焼により一旦ある程度破碎されかつ重量が減っている電池を破碎するために、破碎の負担が軽減されている。また焙焼物はほとんどの割合が金属であり、破碎が困難な炭素、有機物がほとんどなくなっており、また部品は熱膨張により物理的に分解されているために、この面でも破碎の負担が軽減される。

【0010】次の工程では磁選を行う。これは磁性物である金属リチウム酸塩の焙焼物及びケースなどの鉄の焙焼物を非磁性物から分別するための工程である。好ましくは1100G以上の磁場の強さで磁選を行って分別される磁性物は、Coを43～50%、Alを1～3%を含有している。非磁性物は、主としてアルミニウムからなり、若干量の銅を含有し、さらに少量ではあるがコバルトも随伴している。

【0011】ところで、高周波磁界を印加された非鉄金属中に発生する渦電流は金属の導電率に比例する。一方、高周波磁界発生源とは別に永久磁石を非鉄金属材料の近くに配置しておく、渦電流の永久磁石からの磁界との反撥作用によって粉末が跳だされる。この反撥距離は金属の導電率が高いほど、また比重が小さいほど大きくなる。銅とアルミニウムを比較すると、導電率は前者が約1.54倍、比重は前者が約3.2倍後者より大きい。これらを総合するとアルミニウムが銅より反撥距離が大きくなる。この過程を模式的に示す図1において、1は非鉄金属粉末、2は渦電流を発生させるコイル、3は永久磁石、4は自然落下状態の銅破碎粉（即ち反撥距離が少ないための分離物）、5は同様に自然落下状態のアルミニウム破碎粉（即ち反撥距離が大きいための分離物）である。なお、強磁性体であるコバルト粉は銅破碎粉4と一緒に跳だされる。上記方法において交流磁界は周波数が100～200Hz、強度は1000～3000Gが好ましく、永久磁石としてはSm-Co系磁石を好ましく使用することができる。反撥距離が大きい分離物であるアルミニウム破碎粉5は80～90%のAlを含有し、残部は主としてCuであり、一方反撥距離が小さい分離物である銅破碎粉4は30～40%のC

uを含有し、残部は主としてCoであり、少量のAl、Snも含有する。したがって、アルミニウム破碎粉5はアルミニウム原料に使用され、銅破碎粉4はCo量が少ない場合は銅原料として使用される。

【0012】上記反撥距離が小さい分離物である銅破碎粉4のCo量が例えば10%以上と多い場合は、銅破碎粉を磁選することによりコバルト粉を分別・回収することができる。以上のCoに関する説明はNiと置き換えても全く同じことである。すなわち、Niは磁性物であるのでCoと同様の方法で回収することができる。

【0013】以下、本発明を実施するためのフローチャートを参照してより具体的に説明する。使用済みリチウム電池を原料10とし、電気炉もしくは重油炉などの焙焼炉11に例えば400kg装入する。焙焼された有価金属含有物が数トンに達したら破碎機12により磁選に適する寸法への破碎を行う。破碎片は、コンベヤと電磁石を要素とする第1次磁選機16によりポータブルコンベアー15を経て磁性物は磁性物コンテナバック17に収容する。非磁性物は渦電流選別機18に移送し、渦電流と磁石からの磁界による分別を行う。分別されたアルミニウム破碎粉末5はアルミ粉コンテナバック19に収容する。銅破碎粉4は第2次磁選機20により分別処理することにより、分別物をそれぞれ磁性物コンテナバック21及び非磁性物コンテナバック22に収容する。なお13は集塵設備、14は吸引ファンである。

【0014】

【作用】上述のように、本発明における工程順序は次のような特徴を有する。（イ）磁選のために必要な破碎の前に焙焼を行うことにより、発生ガスによる還元や熱膨張による電池部品の分解をもたらしている。このように焙焼を破碎及び以降の工程に有利に利用している。また、（ロ）渦電流と磁石による選別の前に磁選を行うことにより、銅破碎粉中へのCoなどの磁性金属の混入を少なくしている。以下、実験室規模で行った有価金属回収法によりさらに詳しく本発明を説明する。

【0015】

【実施例】原料とした使用済みリチウム電池の金属組成は下記のとおりであった。

【0016】

【表1】

	Cu	Co	Fe	Sn	Al
品位%	10.6	15.9	0.8	0.6	29.2
重量g	34.1	51.1	2.7	2.1	93.7
分配%	100	100	100	100	100

【0017】原料323gを550℃で30分間小型キ

(4)

特開平 11-242967

5

ルンで焙焼したところ、54 gの重量減となったが、金属組成は変化しなかった。次に磁選（磁場 1100 G）を行い磁性物 92 g と、非磁性物 175 g を得た。それぞれの組成は表 2 及び表 3 のとおりである。磁選による損失は 0.6 g であった。

【0018】

【表 2】

磁性物

	Cu	Co	Fe	Sn	Al
品位%	0.4	46.3	2.0	1.9	1.1
重量 g	0.36	42.6	1.8	1.7	1.0
分配%	1.1	83.3	67.9	83.3	1.1

【0019】

【表 3】

非磁性物

	Cu	Co	Fe	Sn	Al
品位%	19.3	4.9	0.5	0.2	53.0
重量 g	33.7	8.6	0.87	0.35	92.6
分配%	98.9	16.7	32.1	16.7	98.9

【0020】続いて、非磁性物を交流磁場（120 Hz, 2000 G）を発生する電磁コイル及び希土類永久磁石を使用してアルミニウム破碎粉（93 g）及び銅破碎粉（82 g）に分離した。それぞれの組成を表 4 及び 5 に示す。

【0021】

【表 4】

アルミニウム破碎粉

	Cu	Co	Fe	Sn	Al
品位%	0.3	1.5	0.2	0.2	83.5
重量 g	0.3	1.4	0.22	0.2	89.8
分配%	0.9	2.7	8.1	9.5	95.8

【0022】

【表 5】

銅破碎粉

	Cu	Co	Fe	Sn	Al
品位%	40.7	8.8	0.8	0.2	3.4
重量 g	33.4	7.2	0.65	0.15	2.8
分配%	97.9	14.1	24.1	7.1	3.0

【0023】また、銅破碎粉を同様に磁選し、表 6 に示す磁性物（20 g）及び表 7 に示す非磁性物（62 g）を得た。

【0024】

【表 6】

磁性物

	Cu	Co	Fe	Sn	Al
品位%	6.0	33.0	2.7	0.3	12.0
重量 g	1.2	6.6	0.53	0.05	2.4
分配%	3.5	12.9	19.6	2.4	2.6

【0025】

【表 7】

非磁性物

	Cu	Co	Fe	Sn	Al
品位%	51.9	1.0	0.2	0.2	11.5
重量 g	32.2	0.6	0.12	0.1	7.1
分配%	94.4	1.1	4.4	4.8	7.6

【0026】以上説明したように本発明によると、コバルトは第 1 次磁選の磁性物として回収され、また場合によって渦電流分別により分別された銅破碎粉を第 2 次磁選して磁性物として回収することができる。銅は第 1 次磁選の非磁性物をさらに渦電流分別すると反撥が少ない分離物として回収され、一方アルミニウムは第 1 次磁選の非磁性物をさらに渦電流分別すると、大きく反撥した分離物として回収される。

【0027】

【発明の効果】（1）使用済みリチウム電池の 1 回の破碎で有価物を回収することができる。

（2）使用済みリチウム電池を原形から破碎せず、既に焙焼により粉化したものを破碎するので破碎の負担が軽

減される。

(3) 回収されたコバルト分は純度が 3 5 % 以上であるので、コバルト原料として使用可能である。なお少量のアルミニウムが随伴しているが、酸化により簡単に除去される。

(4) 銅とアルミニウムの分離が可能であり、銅分は転炉、自溶炉などの銅製錬の原料となり、またアルミニウム分は電解炉などで溶解される原料となる。

(5) 以上まとめると、本発明方法を実施の際のランニングコストが少ない。また回収材料も非常に価値が高く、材料メーカー、鉄鋼メーカー、非鉄製錬業への販売に適するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】渦電流により銅破碎粉とアルミ粉に分別する方*

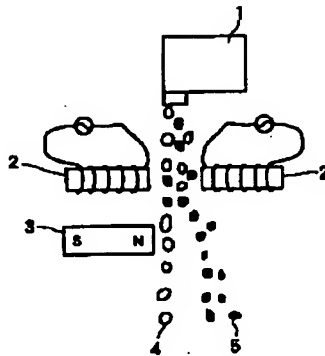
* 法の説明図である。

【図 2】本発明法を実施する方法のフローシートである。

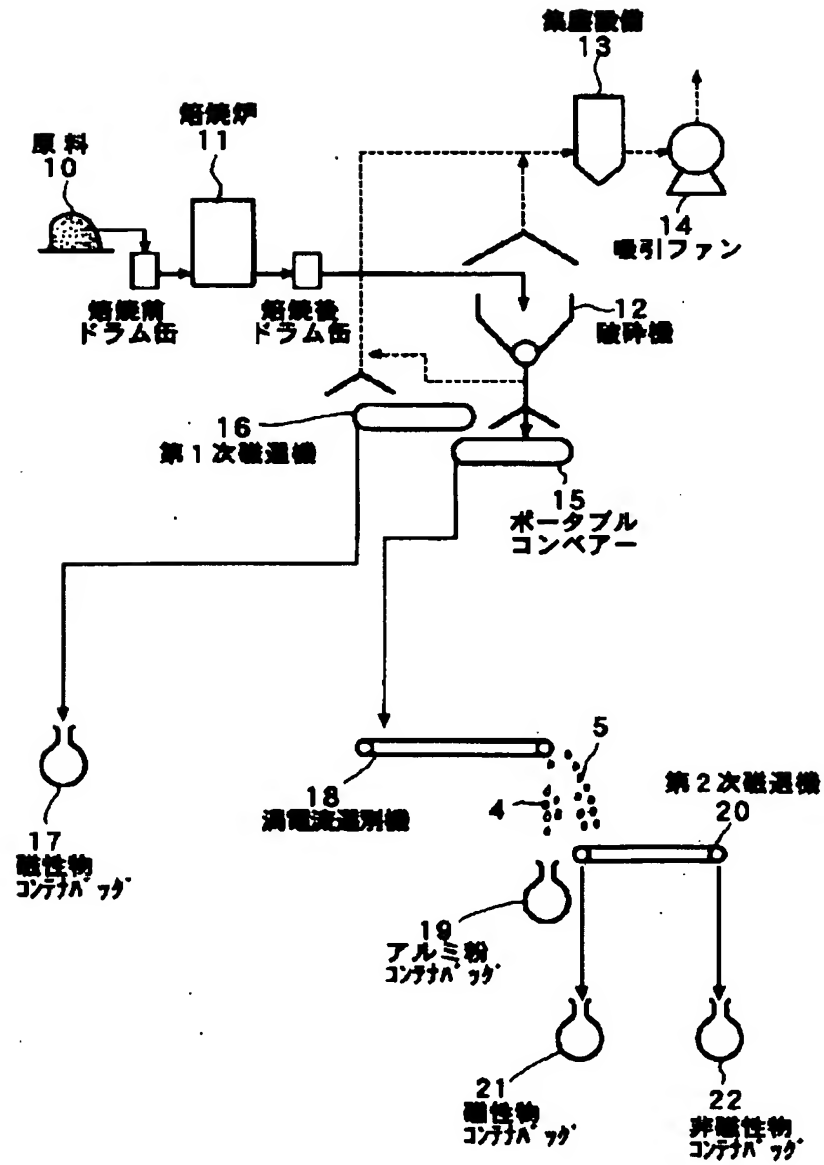
【符号の説明】

- 2 磁界発生コイル
- 3 永久磁石
- 4 銅破碎粉
- 5 アルミニウム破碎粉
- 10 原料
- 11 焙焼炉
- 12 破碎機
- 17 第 1 次磁選機
- 18 渦電流選別機
- 20 第 2 次磁選機

【図 1】



【図2】



【公報種別】特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 7 部門第 1 区分
 【発行日】平成 1 3 年 3 月 2 3 日 (2 0 0 1 . 3 . 2 3)

【公開番号】特開平 1 1 - 2 4 2 9 6 7
 【公開日】平成 1 1 年 9 月 7 日 (1 9 9 9 . 9 . 7)
 【年通号数】公開特許公報 1 1 - 2 4 3 0
 【出願番号】特願平 1 0 - 1 8 4 0 5 0
 【国際特許分類第 7 版】

H01M 10/54
 B03C 1/00
 1/23
 B09B 5/00 ZAB
 C22B 7/00

【 F I 】

H01M 10/54
 B03C 1/00 B
 C22B 7/00 C
 B03C 1/24 A
 B09B 5/00 ZAB A

【手続補正書】

【提出日】平成 1 1 年 1 1 月 9 日 (1 9 9 9 . 1 1 . 9)

【手続補正 1 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 6

【補正方法】変更

【補正内容】

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】本発明は、粉碎を容易にしかつ 1 回の磁選で磁性物と非磁性物とに十分に分別でき、かつアルミニウムと銅も十分に分別できるような方法で使用済みリチウム電池から有価金属を回収することを目的としており、アルミニウム製ケースに内蔵された使用済みリチウム電池を該アルミニウム製ケースとともに焙焼し、得られた焙焼物を粉碎し、磁選して磁性物と非磁性物に分別し、さらに渦電流を発生させた非磁性物に磁石からの磁界を印加することにより非磁性物を該磁石から反発させることにより、主としてアルミニウムからなる破碎粉と主として銅からなる破碎粉とに分別することを特徴とする使用済みリチウム電池からの有価物回

収方法を提供するものである。以下、本発明の方法を詳しく説明する。

【手続補正 2 】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 2】

